

Beschreibung

Sensor und Verfahren zu dessen Herstellung

5 Die Erfindung betrifft einen Sensor, beispielsweise Gassen-
sor, Beschleunigungssensor oder Drucksensor mit siliziumhal-
tigen Bauteilen mittels der elektrische Signale bei vorhande-
nem Analyten oder bei mechanischer Verformung auslesbar sind,
sowie ein Herstellungsverfahren.

10 Die in der Luft enthaltene Feuchte bildet an der Oberfläche
von siliziumhaltigem Material einen dünnen Wasserfilm, der zu
erhöhter Oberflächenleitfähigkeit führt. Die durch diese Er-
höhung entstehenden Leckströme stellen für viele Sensoren,
15 die mit Luft in Kontakt stehen ein Problem bezüglich der Sta-
bilität und des Signalverhaltes dar.

Um Feuchteinflüsse auf Sensorsysteme zu vermeiden, werden
diese zur Zeit, falls möglich gekapselt aufgebaut. Ist der
20 Kontakt mit der Umgebungsluft für das Sensorprinzip zwingend
erforderlich, beispielsweise Gassensoren, greift man auf pas-
sive, wasserabweisende Membranen zurück. Heizen auf Tempera-
turen von deutlich über 100°C löst das Problem ebenso, ist
jedoch mit erheblichen Energieaufwand verbunden.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde einen Sensor mit ei-
nem Halbleiterkörper bereitzustellen, dessen Feuchteempfind-
lichkeit bzw. dessen Leckströme wesentlich reduziert
ist/sind. Weiterhin ist ein Herstellungsverfahren anzugeben.

30 Die Lösung dieser Aufgaben geschieht durch die jeweilige
Merkmalskombination von Anspruch 1 bzw. Anspruch XXX. Vor-
teilhafte Ausgestaltungen sind den Unteransprüchen entnommen
werden.

35 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass das aus der
Glasbeschichtung bekannte Verfahren der Silanisierung auch

auf die Halbleitertechnologie übertragen werden kann. Hierbei entsteht auf der siliziumhaltigen Oberfläche eine Monolage der gängigen, hydrophoben Molekülketten, die die Adsorption von Wassermolekülen unterbinden. Hierfür eignen sich alle hydrophoben Molekülketten, die eine stabile Verbindung mit der Oberfläche eingehen. Somit kann bis zu hohen Luftfeuchtigkeiten, nahezu 100%, kein geschlossener Wasserfilm entstehen, der die unerwünschte Oberflächenleitfähigkeit begünstigt.

Siliziumhaltige Bauelemente können nach der Silanisierung ungeheizt und ungekapselt an Umgebungsluft betrieben werden, ohne dass störende Einflüsse durch Feuchte induzierte Oberflächenströme zum Tragen kommen.

Allgemein ausgedrückt wird der in dieser Siliziumtechnologie als Basis verwendete Halbleiterkörper silanisiert. Dabei können sowohl reines Silizium, als auch oberflächlich vorhandene Siliziumverbindungen behandelt werden.

Die Einsatzbereiche für derartige gegen Feuchtigkeit unempfindliche Halbleitersensoren auf Siliziumbasis sind beispielsweise Gassensoren, Drucksensoren oder allgemein sämtliche im Betrieb mit im Wesentlichen Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommende Sensoren. Daher werden bei Gassensoren Analyten wie Zielgase detektiert und bei Druck- oder Beschleunigungssensoren mechanische Formänderungen.

Im Folgenden werden anhand der schematischen, die Erfindung nicht einschränkenden Zeichnungen Ausführungsbeispiele beschrieben.

Figur 1 zeigt einen Vergleich zwischen einem silanisierten Wasserstoffsensoren und einem ohne hydrophobe Deckschicht,

Figur 2 zeigt eine Darstellung bei verschiedenen Feuchte-
werten und zusätzlichen Gasen,

Figur 3 zeigt den Stand der Technik in Form eines Floating-
5 Gate-FET.

Die Funktionsweise der Silanisierung auf Siliziumnitrid und
oxidiertem Polysilizium wurde speziell an einem Gassensor,
einem Floating-Gate-Feldeffekttransistor (FGFET) erprobt und
10 genauer untersucht. Ebenso können andere Ausführungen von
FETs verwendet werden, wie beispielsweise Suspended Gate
FETs. Die Fig. 3 zeigt den schematischen Aufbau des verwen-
deten FGFETs.

15

Funktionsweise

Die an der sensitiven Schicht, durch Gasbeaufschlagung ent-
stehende Potentialänderung wird über den durch das floatende
Gate und kapazitiven Well (Elektrode) aufgespannten Span-
20 nungsteiler zum MOSFET geleitet und führt dort zu einer
Stromänderung zwischen Drain D und Source S. Die floatende
Elektrode ist, um sie vor störenden Leckströmen zu schützen,
mit einer Nitrid-, bzw. Oxidschicht bedeckt. Dennoch können
Potentiale durch einen leitendem Feuchtefilm auf dieser Pas-
25 sivierung noch kapazitiv einkoppeln. Um dies zu unterdrücken
ist eine Äquipotentialfläche, der sog. Guardring, auf der
Oberfläche, um das empfindliche Gate herum, angeordnet. Bei
höheren Luftfeuchtigkeiten (>50%) treten dennoch erhöhte
Oberflächenströme auf, die zu starker Signaldrift führen. Um
30 dies zu verhindern, ist es notwendig die Entstehung eines
Feuchtefilms zu unterbinden. Beim Silanisieren werden nun
sehr hydrophobe Molekülketten auf der bestehenden Passivie-
rung aufgebracht, bevor das hybride Gate montiert wird. Da
die Klebeverbindung des Gates nun auf dieser Schicht nicht
35 mehr haftet, sind auf dem Chip zusätzliche Aluminium-Klebe-
Pads notwendig, da dort die Silanisierung nicht haftet. Durch
diesen Prozess bleiben die so hergestellten, ungeheizten Gas-

sensoren auch bei hohen Feuchten nahezu vollkommen stabil. Nachfolgende Messung zeigt, siehe **Fig. 1**, den Vergleich zwischen einem silanisierten und einem unbehandelten Wasserstoffsensor bei verschiedenen Feuchten.

5

Die starke Drift und "Verformung" der Wasserstoffsignale wird durch die Silanisierung wirkungsvoll unterbunden. Die verbleibenden kleinen Feuchte-Stufen im silanisierten Signal werden vom Dipolsignal des Wassers auf der sensitiven Platinschicht verursacht und sind nicht weiter störend.

Um eine präzise Aussage über die Oberflächenleitfähigkeit machen zu können, wurde obiger FGFET mit Oberflächen ohne hydrides Gate sowohl silanisiert, wie unsilanisiert aufgebaut.

15 Um die sehr kleinen Ströme qualitativ zu messen, machte man sich die Empfindlichkeit des floatenden Gates zu Nutze. Bei beiden Chips wurde der Guardring mit einem Rechteckgenerator angesteuert und die feuchteabhängige Einkopplung auf die Transistoren gemessen. Die Frequenz wurde hierbei sehr niedrig gewählt (0,1Hz), um frequenzabhängige Effekte in den RC-Gliedern auszuschließen. Je höher die Oberflächenleitfähigkeit, desto größer ist die Einkopplung des Rechteckgenerators in den Transistor. Die Darstellung entsprechend **Fig. 2** enthält eine Gegenüberstellung dieser Messungen bei verschiedenen Feuchten und zusätzlichen Gasen. Der Strom in den Transistoren wird hierbei über eine Feedback Elektronik konstant gehalten. Die resultierenden Signale entstammen dem Feedback-Regelkreis und geben somit das am floatenden Gate anliegende Potential wieder.

25
30

Es ist zu erkennen, dass sämtliche Feuchteinflüsse nach der Silanisierung verschwunden sind. Die Verbleibende Einkopplung ist nur noch kapazitiv. Die Reaktion des Nitrides auf NO₂ ist bei der silanisierten Version verschwunden. Dafür zeigt sich

35 eine erhöhte Empfindlichkeit auf NH₃. Dies ist bei dem für die Silanisierung verwendeten Trichlorsilan, insbesondere

n-Octadecyltrichlorsilan, als Ausgangssubstanz zu erwarten, da Laugen wie Ammoniak die Bindungen an die Nitrid-Passivierung angreifen. Gegen Säuren hingegen (wie NO₂) ist die Schicht besonders stabil. Die Proben mit oxidiertem Polysilizium zeigen das selbe Verhalten.

Patentansprüche

1. Sensor mit siliziumhaltigen Bauteilen an dessen sensitivem Detektionselement elektrische Signale mittels eines Siliziumhalbleitersystems auslesbar sind, dadurch gekennzeichnet, dass die siliziumhaltigen Bauteile zur Vermeidung von Störsignalen aufgrund von Feuchtigkeit mit einer Schicht aus hydrophobem Material belegt sind.
2. Sensor nach Anspruch 1, bei dem das hydrophobe Material aus Molekülketten besteht, die mit Silizium eine stabile Bindung bilden.
3. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Molekülketten eine einlagige Schicht bilden.
4. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die siliziumhaltigen Bauteile aus Silizium, Siliziumnitrid oder oxidiertem Silizium bestehen.
5. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Siliziumhalbleitersystem ein Feldeffekttransistor (FET) ist.
6. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Gassensor, ein Drucksensor oder ein Beschleunigungssensor vorliegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Gassensors mit einer in einem Feldeffekttransistor (FET) mit siliziumhaltigen Bauteilen integrierten gassensitiven Schicht, an welcher elektrische Signale entsprechend einem vorhandenen Zielgas mittels des FETs auslesbar sind, bei dem
siliziumhaltige Bauteile mittels Silanisierung mit einer hydrophoben Schicht belegt werden und
weitere zum FET zugehörige Bauteile, wie eine hybride Elektrode/Gate nachträglich montiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem zur Silanisierung ein Silan verwendet wird.

5 9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem zur Silanisierung ein Trichlorsilan verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem zur Silanisierung ein n-Octadecyltrichlorsilan ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) verwendet wird.

10

FIG 1

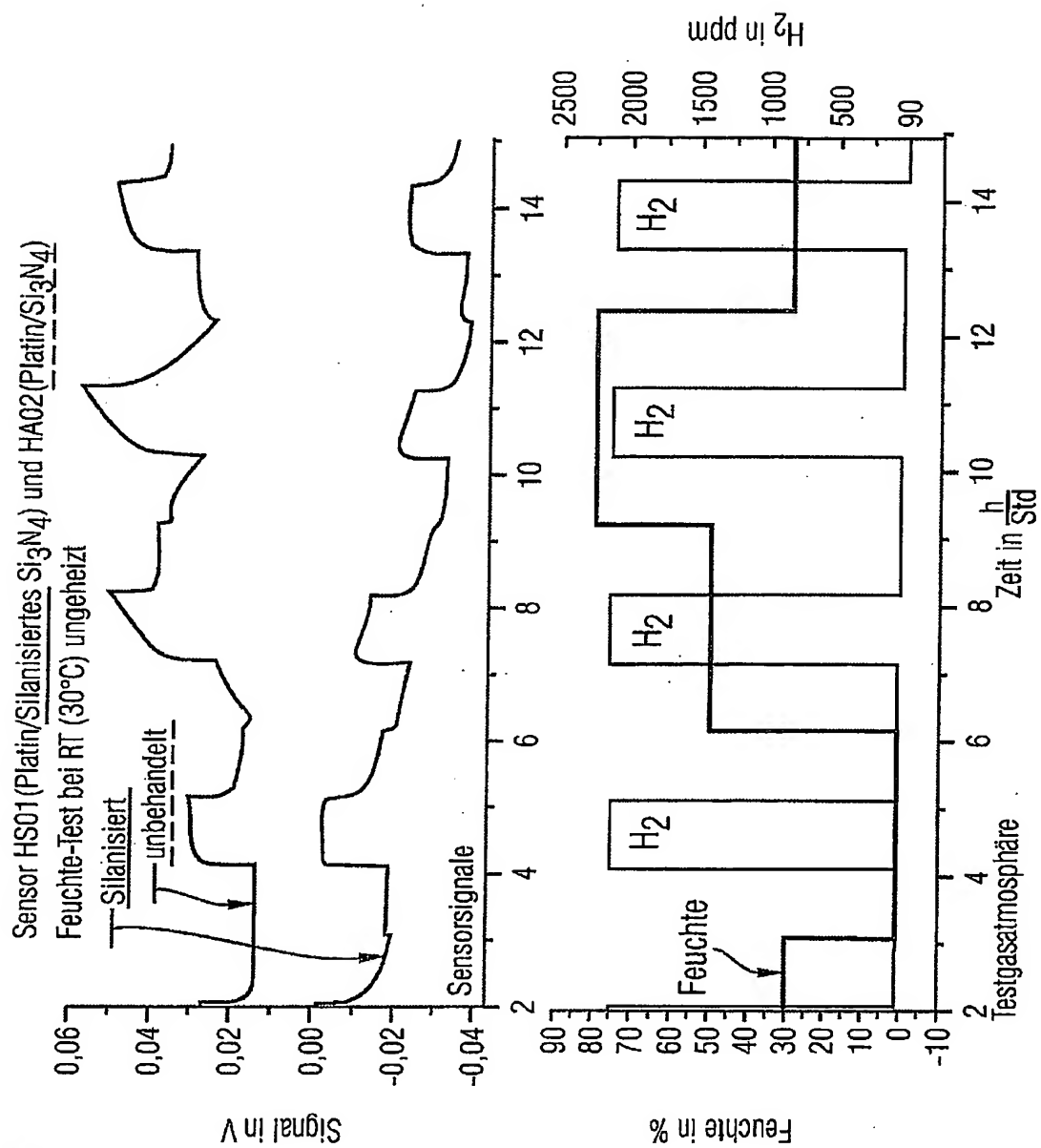


FIG 2

Durch Guardansteuerung mit Rechteck $\pm 0.5V$ erhält man eine Aussage über die Oberflächenleitfähigkeit des Materials in Abhängigkeit von Feuchte und in Kombination mit Gasen.

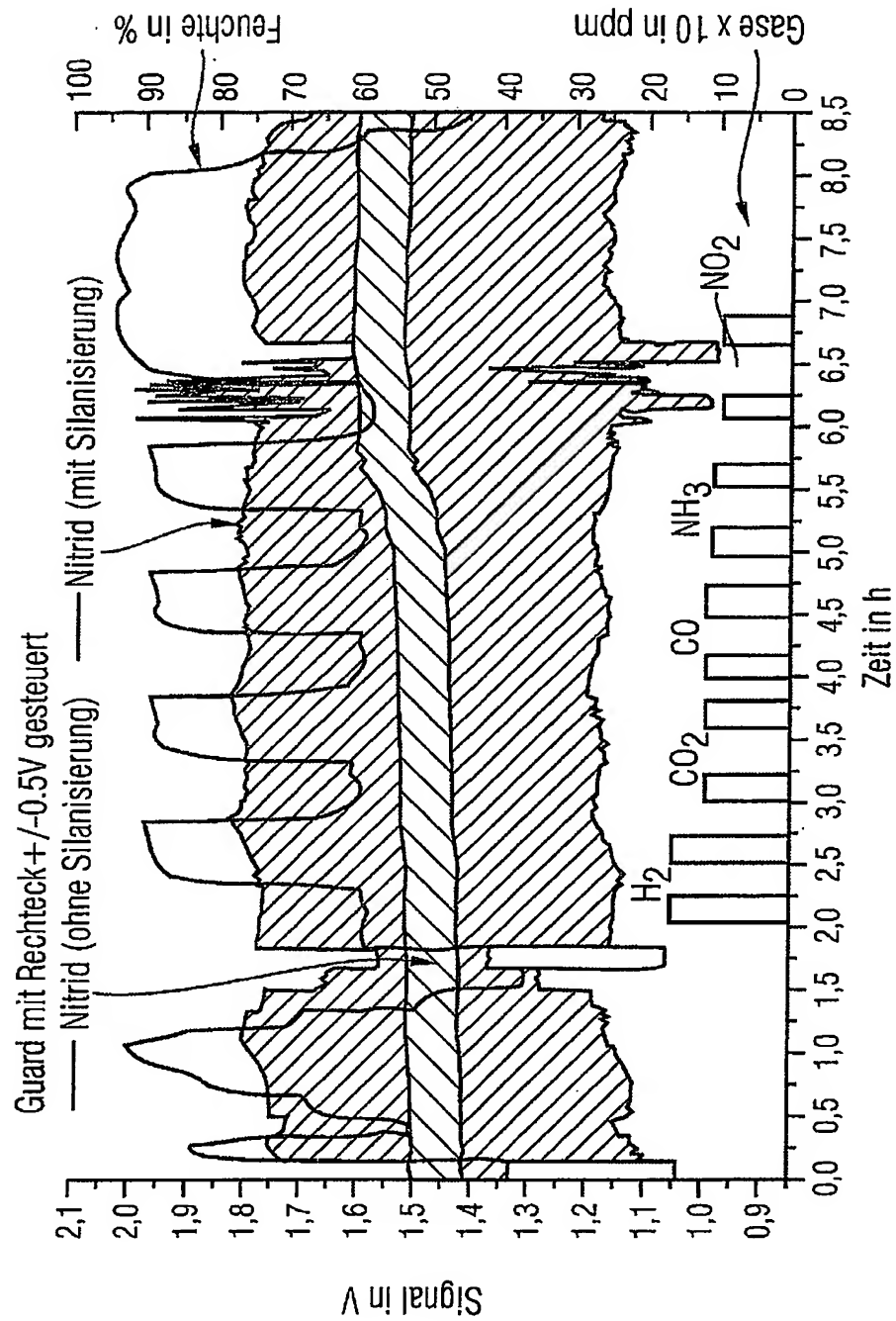
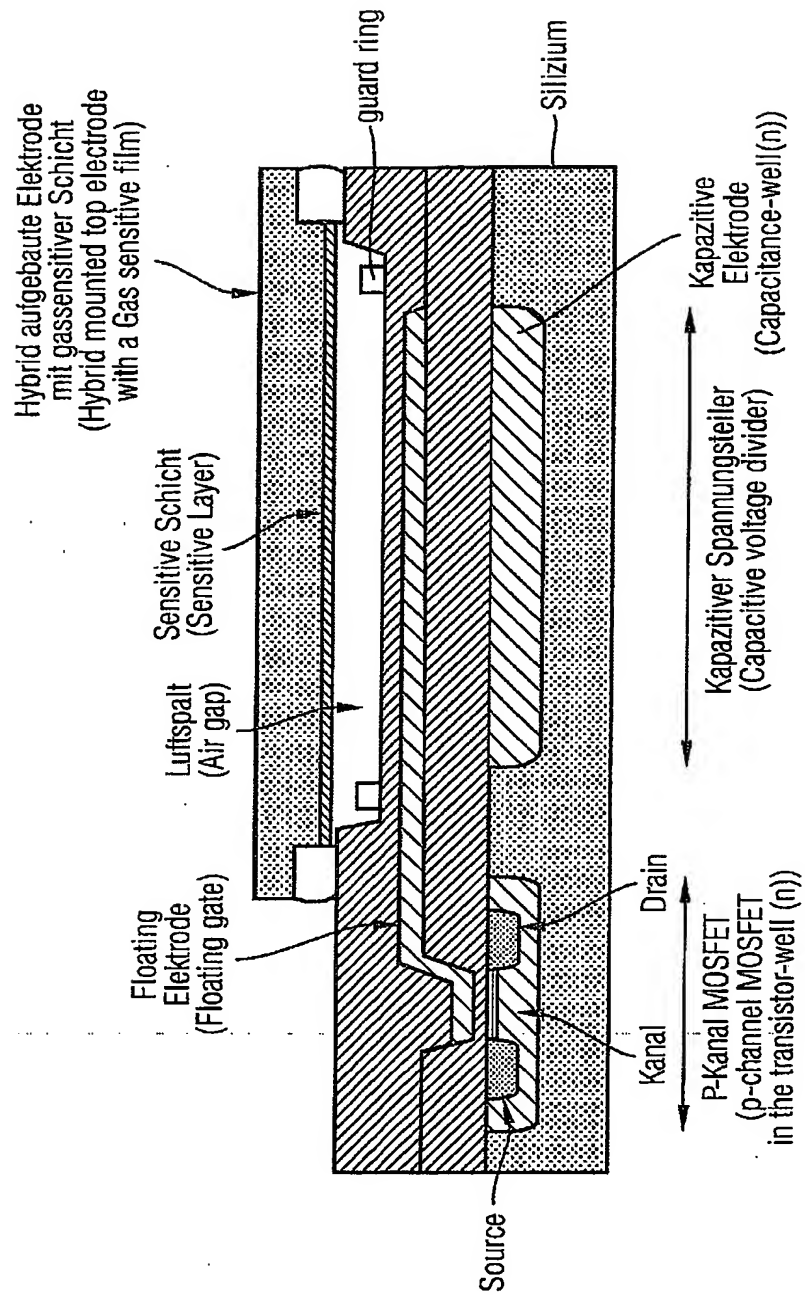


FIG 3



INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050418

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N27/414 G01L9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 012, Nr. 441 (P-789), 21. November 1988 (1988-11-21) & JP 63 171355 A (SEITAI KINOU RIYOU KAGAKUHIN SHINSEIZOU GIJUTSU KENKYU KUMIAI), 15. Juli 1988 (1988-07-15) Zusammenfassung	1,2,4-6
Y	-----	3
Y	D. L. ANGST ET AL.: "Moisture Absorption Characteristics of Organosiloxane Self-Assembled Monolayers" LANGMUIR, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY, US, Bd. 7, Nr. 10, 1991, Seiten 2236-2242, XP002331481 Seite 2236 - Seite 2237	3
A	----- -/-	8-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13. Juni 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

22/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brison, O

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050418

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GERGINTSCHEW Z ET AL: "The capacitively controlled field effect transistor (CCFET) as a new low power gas sensor" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 36, Nr. 1, Oktober 1996 (1996-10), Seiten 285-289, XP004061082 ISSN: 0925-4005 Seite 286, Absatz 3.2; Abbildung 4	7-10
X	DE 198 14 855 C1 (SIEMENS AG) 4. November 1999 (1999-11-04) Spalte 3, Zeilen 42-47; Ansprüche 1-5	1,2,4-6
X	DE 196 21 997 C1 (SIEMENS AG, 80333 MUENCHEN, DE) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Zusammenfassung	1
X	US 4 269 682 A (YANO ET AL) 26. Mai 1981 (1981-05-26) Zusammenfassung Spalte 6, Zeilen 39-51	1
A		7
A	EP 0 460 435 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) Spalte 6, Zeilen 20-24	7
A	WASSERMAN S R ET AL: "STRUCTURE AND REACTIVITY OF ALKYL-SILOXANE MONOLAYERS FORMED BY REACTION OF ALKYLTRICHLOROSILANES ON SILICON SUBSTRATES" LANGMUIR, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY, US, Bd. 5, Nr. 4, Juli 1989 (1989-07), Seiten 1074-1087, XP001006225 ISSN: 0743-7463 Seiten 1074,107, Spalte 5; Abbildung 5	7-10
X	WO 03/054499 A (ENDRESS + HAUSER GMBH + CO. KG; HEGNER, FRANK; DREWES, ULFERT; ROSSBER) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Zusammenfassung	1,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 189870 A (NAGANO KEIKI SEISAKUSHO LTD), 23. Juli 1996 (1996-07-23) Zusammenfassung	1,6

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 63171355 A	15-07-1988	KEINE	
DE 19814855 C1	04-11-1999	WO 9951975 A1	14-10-1999
DE 19621997 C1	31-07-1997	DE 59711247 D1	04-03-2004
		EP 0810431 A1	03-12-1997
		JP 10062383 A	06-03-1998
		US 5900128 A	04-05-1999
US 4269682 A	26-05-1981	JP 1192206 C	29-02-1984
		JP 54081897 A	29-06-1979
		JP 58025221 B	26-05-1983
		GB 2017400 A ,B	03-10-1979
EP 0460435 A	11-12-1991	DE 4017905 A1	05-12-1991
		AU 636037 B2	08-04-1993
		AU 7801691 A	05-12-1991
		CA 2043613 A1	03-12-1991
		EP 0460435 A2	11-12-1991
		FI 912596 A	03-12-1991
		JP 4232453 A	20-08-1992
WO 03054499 A	03-07-2003	DE 10163567 A1	17-07-2003
		AU 2002361155 A1	09-07-2003
		WO 03054499 A1	03-07-2003
		EP 1456619 A1	15-09-2004
		JP 2005513469 T	12-05-2005
		US 2005103109 A1	19-05-2005
JP 08189870 A	23-07-1996	JP 3384900 B2	10-03-2003